

## Cited Reference 2

### KOREAN PATENT ABSTRACTS

(11)Publication number: **100261508 B1**  
(43)Date of publication of application: **19.04.2000**

(21)Application number:	1019970056444	(71)Applicant:	SAMSUNG SDI CO., LTD.
(22)Date of filing:	30.10.1997	(72)Inventor:	CHO, JAE PIL KIM, GEUN BAE PARK, YONG CHEOL

(51)Int. Cl. **H01M 4/48**

(54) LITHIUM OXIDE COMPLEX, PREPARATION METHOD THEREOF, AND LITHIUM ION SECONDARY CELL USING THE COMPLEX AS CATHODE MATERIAL

(57) Abstract:

PURPOSE: A lithium oxide complex ( $\text{LiNi}(1-x-y)\text{Co}_x\text{M}_y\text{O}_2$ , wherein  $x$  is 0.1–0.3,  $y$  is 0–0.1 and  $M$  is Al, Ca, Mg or B), its preparation method and a lithium ion secondary cell using the complex as a cathode material are provided, to increase the capacity of a cell by reducing the size of complex. CONSTITUTION: The method comprises the steps of adding liq. ammonia as a complexing agent and an alkali as a pH controlling agent to the mixture aqueous solution of cobalt salt and nickel salt, and co-precipitating it for 6–10 hours, to obtain Ni–Co hydroxide complex such that the needle-shaped primary particles form the amorphous secondary particles; adding LiOH to the Ni–Co hydroxide complex and heating the mixture at 280–420 deg.C; and heating the obtained product at 650–750 deg.C again. Preferably the shape of primary particles is a tetragon and the mean size is 0.2–0.6 micrometers; and the mean size of secondary particles is 2–6 micrometer.

COPYRIGHT 2001 KIPO

#### Legal Status

Date of request for an examination (19971030)  
Notification date of refusal decision (00000000)  
Final disposal of an application (registration)  
Date of final disposal of an application (20000322)  
Patent registration number (1002615080000)  
Date of registration (20000419)  
Number of opposition against the grant of a patent ( )  
Date of opposition against the grant of a patent (00000000)  
Number of trial against decision to refuse ( )  
Date of requesting trial against decision to refuse ( )

(51) Int. Cl.<sup>8</sup>  
H01M 4/48

(11) 공개번호 특 1999-0034748  
(43) 공개일자 1999년 05월 15일

(21) 출원번호	10-1997-0056444
(22) 출원일자	1997년 10월 30일
(71) 출원인	삼성전관 주식회사 손욱
(72) 발명자	경기도 수원시 팔달구 신동 575번지 조재필 경기도 수원시 팔달구 매탄4동 성일아파트 206동 402호 박용철 서울특별시 강남구 논현동 172-10번지 103호 김근배 경기도 수원시 권선구 권선동 한성아파트 808동 504호
(74) 대리인	권석흥, 이영필, 이상용

심사청구 : 있음

(54) 리튬 복합산화물, 그 제조방법 및 그것을 활물질로 하는 양극을 채용한 리튬이온 이차전지

#### 요약

코발트염과 니켈염의 혼합수용액에 착제로서 암모니아수와 pH 조절제로서 알칼리용액을 첨가하고 공침시킨 후 초기 추출하여 침상의 1차 입자가 응쳐져 부정형의 2차 입자를 이루고 있는 니켈-코발트 복합수산화물을 형성하는 단계, 상기 복합수산화물에 수산화리튬을 첨가하여 280-420℃에서 1차열처리하는 단계, 및 상기 1차열처리하여 얻은 결과물을 650-750℃에서 2차열처리하는 단계를 포함하는 방법에 의해 제조되는 리튬 복합산화물 ( $\text{LiNi}_{(1-x-y)}\text{Co}_x\text{M}_y\text{O}_2$  (M=Al, Ca, Mg 및 B 중에서 선택되는 적어도 하나의 금속원자이고, x는 0.1 내지 0.3, y는 0 내지 0.1))은 각형의 1차 입자가 적층되어 부정형의 2차 입자를 이루고 있고 1차 입자 및 2차 입자의 평균입자크기가 작아서, 이 리튬 복합산화물을 양극 활물질로 이용하는 리튬 이온 이차전지는 고용량을 가진다.

#### 대표도

#### 도 3b

#### 명세서

#### 도면의 간단한 설명

도 1a는 본 발명의 일실시예에서 리튬 복합산화물의 제조를 위한 출발화합물인 니켈-코발트-마그네슘 복합수산화물의 주사전자현미경 (SEM) 사진이고, 도 1b는 도 1a의 확대된 SEM 사진이다.

도 2a는 본 발명의 일실시예에 따른 리튬 복합산화물의 제조시 1차열처리된 복합산화물의 주사전자현미경 (SEM) 사진이고, 도 2b는 도 2a의 확대된 SEM 사진이다.

도 3a는 본 발명의 일실시예에 따른 리튬 복합산화물의 제조시 2차열처리된 복합산화물의 주사전자현미경 (SEM) 사진이고, 도 3b는 도 3a의 확대된 SEM 사진이다.

도 4a 및 4b는 본 발명의 일실시예에 따라 제조된 리튬 복합산화물을 양극으로 채용한 전지의 충방전실험 결과를 나타내는 그래프이다.

도 5a 및 5b는 본 발명의 다른 실시예에 따라 제조된 리튬 복합산화물을 양극으로 채용한 전지의 충방전실험 결과를 나타내는 그래프이다.

#### 발명의 상세한 설명

##### 발명의 목적

##### 발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 리튬 이차전지에 관한 것으로서, 분말입자의 형태가 리튬 이온의 삽입/탈삽입이 용이하게 이루어질 수 있는 리튬 복합산화물, 그 제조방법 및 이 산화물을 활물질로 하는 양극을 채용하고 있는 리튬 이

전사기기, 특히 캠코더, 필름카메라 및 노트북 컴퓨터 등의 소형화, 경량화 및 주전원인 금속이온 전지 등에 따라 이들 전자기기의 구동전원으로서 소형, 경량이며 에너지밀도가 높은 2차전지에 대한 요구가 증대되고 있다. 이러한 정에서, 특히 리튬 이차전지가 주목을 받고 있다.

리튬 금속은 지구상에 존재하는 금속 중 가장 가벼우므로 단위 질량당 전기 용량이 가장 크고 전기음성도가 커서 전지의 음극 물질로 사용될 수 있다. 그러나, 금속 상태의 리튬은 유기용매와의 반응에 의해 패시베이션 (passivation)되어 수지상으로 성장하여 전지 내부의 단락을 유발할 수 있어 전지의 안전성에 심각한 문제를 일으킬 수 있다. 따라서, 리튬 금속을 대체할 수 있는 음극 재료로서 전극 전위가 리튬 금속과 가장 유사하며 층상구조를 가지고 있어서 리튬 이온의 가역적인 삽입/탈삽입 (intercalation/deintercalation)이 가능한 카본이 개발되었다.

카본 음극과 금속 산화물 양극 및 액체 전해질로 이루어진 리튬 이차전지의 전극반응은 다음과 같다.

충전시에는 양극내의 리튬 이온이 탈삽입되고 전해액 중의 리튬 이온이 카본의 층상구조내로 삽입되어 전해액중의 리튬 이온의 농도는 일정하게 유지되며, 방전시에는 충전의 역방향으로 리튬이온의 삽입/탈삽입이 진행된다. 이 전지는, 충전방전에 따라 리튬 이온이 두 전극 사이를 왕복하는 점에서 rocking-체어 (rocking-chair) 전지라고 불리며, 또한 리튬 금속이 관여하지 않고 리튬은 이온 상태로 존재하므로 리튬 이온전지라고도 한다.

상기와 같은 리튬 이온 이차전지에서, 양극 물질로는 리튬 금속산화물이 이용되는데, 특히  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{LiNiO}_2$  등이 알려져 있다. 이중 Co계의 리튬산화물은 이미 상품화되어 널리 사용되고 있기는 하지만 코발트의 가격이 높고 유해하다는 단점이 있다. 니켈계의 리튬산화물은 가격이 저렴하고 금속 유해성이 적으며 고용량을 얻을 수 있기는 하지만 분말합성이 용이하지 않고 수명특성이 좋지 않다는 단점이 있다. 이러한 문제점을 해결하기 위해,  $\text{LiMM}'\text{O}_x$  (여기서, M 및 M'는 전이금속으로서 Co, Mn, Ni, V, Fe, W 등이다)로 표시되는 리튬 복합산화물이 개발되었다. 즉,  $\text{LiNiO}_2$ 에서 Ni의 일부가 다른 금속으로 치환됨으로써 합성이 보다 용이하게 이루어질 수 있고 수명특성이 개선될 수 있다. 이러한 특성의 개선은 최종적으로 형성되는 리튬 산화물 입자의 결정구조 또는 입자형태에 따라 크게 좌우되는 것으로 알려져 있다. 예를 들어, 층상 입자의 양극 활물질의 입자형태가 부정형이고 미세한 (평균입경 약  $5\mu$  정도) 경우는 리튬 이온의 삽입/탈삽입에 유리하므로 고용량의 전지를 얻을 수 있고, 구형에 가까운 경우는 탭밀도 (tap density)를 증가시키는데 유리하므로 전지를 제조함에 있어 양극 활물질의 상대적인 무게비를 증가시킬 수 있다.

일본특허출원공개 평7-37576호에는, 니켈염 수용액과 알칼리 수용액의 중화반응에 의해 석출되는 수산화니켈의 판상 단결정입자 (1차 입자)를 구상 또는 타원체상으로 집합시켜 2차 입자를 형성한 다음, 상기 수산화니켈의 2차 입자와 리튬화합물과, 경우에 따라 마그네슘화합물을 산소분위기하에서 열처리하여 니켈계의 리튬산화물을 제조하는 방법이 개시되어 있다. 이 방법에 의해 제조되는 니켈계의 리튬산화물은, 박편이 다수 적층되어 층상구조를 이루는 판상의 1차 입자가 다수 집합되어 2차 입자를 이루며, 2차 입자는 구상 또는 타원체상으로서 약 2 내지  $20\mu$ 의 평균입경을 가지고 있다. 즉, 이미 층상구조를 이루고 있는 1차 입자를 집합시키는 조립공정을 통해 2차 입자를 형성하는 방법을 사용하고 있다. 그러나, 조립방법을 이용하여 1차 입자를 집합시켜 2차 입자를 형성하므로, 최종적으로 얻어지는 활물질의 입자크기의 미세화가 곤란하며 조립공정의 조건을 최적화하기 위해서도 세심한 주의가 요구된다.

일본특허출원공개 평8-339806호에는, 코발트염과 니켈염의 혼합수용액에 알칼리용액을 첨가하여 코발트수산화물과 니켈수산화물을 공침시켜 복합수산화물을 얻은 다음, 이 복합수산화물의 단결정입자를 구상 또는 타원체상으로 집합시켜 2차 입자를 형성하고, 이어서 이 복합수산화물에 리튬화합물을 첨가하여 열처리함으로써, 층상구조부분이 구형 또는 타원형의 2차 입자의 외측으로 향해 노출되어 있는 니켈계 리튬 복합산화물 ( $\text{LiNi}_{(1-x)}\text{M}_x\text{O}_2$  (M=Co 또는 Al,  $x=0.05$  내지  $0.3$ ))이 개시되어 있다. 이 방법에서, 상기 구상형태의 2차입자는 Ni와 Co의 복합수산화물을 얻는 시점에서 형성되고 그 후 리튬화합물을 첨가하여 열처리를 실시한 후에도 그 입자형상은 거의 그대로 유지된다. 그러나, 이 방법에 의하면, 열처리 온도가 약  $750^\circ\text{C}$ 인 경우에 용량특성이 개선되는데, 온도가 높아지면 입자 형태의 유지가 곤란하게 된다.

#### 발명이 이루고자 하는 기술적 과제

따라서, 본 발명의 목적은 종래와는 다른 입자형태를 가진 리튬 복합산화물을 제공하는 것이다.

본 발명의 다른 목적은 상기와 같은 리튬 복합산화물을 간단하게 제조하는 방법을 제공하는 것이다.

본 발명의 또 다른 목적은 상기 리튬 복합산화물을 활물질로 하는 양극을 채용하고 있는 리튬 이온 이차전지를 제공하는 것이다.

#### 발명의 구성 및 작용

본 발명의 첫 번째 목적을 달성하기 위해 본 발명에서는, 각형의 1차 입자가 적층되어 부정형의 2차 입자를 이루고 있는 것을 특징으로 하는 리튬 복합산화물 ( $\text{LiNi}_{(1-x)}\text{Co}_x\text{M}_y\text{O}_2$  (M=Al, Ca, Mg 및 B 중에서 선택되는 적어도 하나의 금속원자이고,  $x$ 는 0.1 내지 0.3,  $y$ 는 0 내지 0.1))이 제공된다.

바람직하기로는, 상기 1차 입자의 평균입자 크기는  $0.2\text{--}0.6\mu$  이고, 2차 입자의 평균입자 크기는  $2\text{--}6\mu$  이다.

본 발명의 두 번째 목적은, a) 코발트염과 니켈염의 혼합수용액에 착제로서 암모니아수와 pH 조절제로서 알칼리용액을 첨가하고 공침시킨 후 초기 추출함으로써 침상의 1차 입자가 묻쳐져 부정형의 2차 입자를 이루고 있는 니켈-코발트 복합수산화물을 형성하는 단계, b) 상기 복합수산화물에 수산화리튬을 첨가하여  $280\text{--}420^\circ\text{C}$ 에서 1차열처리하는 단계, c) 상기 1차열처리하여 얻은 결과물을  $650\text{--}750^\circ\text{C}$ 에서 2차열처리하는

상기 a)단계에 있어서, 니켈염과 코발트염의 혼합수용액에 착제와 pH조절제를 첨가하기 전에 Al, Ca, Mg 또는 B 중의 적어도 어느 하나의 금속의 염을 전체 금속염에 대해 0.1몰비 이하의 비율로 첨가할 수 있다.

상기 1차 및 2차 열처리하는 건조공기분위기에서 실시된다.

본 발명의 세 번째 목적은, 리튬 산화물을 활물질로 하는 양극, 카본계 음극 및 비수계 전해액을 포함하는 리튬 이온 이차전지에 있어서, 상기 양극의 리튬 산화물은 각형의 1차 입자가 적층되어 부정형의 2차 입자를 이루고 있는 리튬 복합산화물 ( $\text{LiNi}_{(1-x-y)}\text{Co}_x\text{M}_y\text{O}_2$  (M=Al, Ca, Mg 및 B 중에서 선택되는 적어도 하나의 금속원자이고, x는 0.1 내지 0.3, y는 0 내지 0.1))인 것을 특징으로 하는 리튬 이온 이차전지에 의하여 달성된다.

이하, 본 발명의 리튬 복합산화물의 제조방법에 대한 보다 상세한 설명을 통해 본 발명의 원리에 대해 설명하기로 한다.

먼저, 코발트염과 니켈염, 경우에 따라 알루미늄, 칼슘, 마그네슘 또는 붕소 중에서 선택된 어느 하나의 제3의 금속염을 포함하는 혼합수용액에 암모니아수와 알칼리용액을 첨가한다. 여기서, 암모니아수는 착제로서 형성되는 복합산화물의 형상을 조절하는 작용을 하며, 알칼리용액은 pH 조절제로서 상기 혼합수용액에서 공침이 일어나기에 적합한 pH를 유지하는 작용을 한다. 바람직한 pH 범위는 10.5 내지 11.5로서 염기성을 유지하도록 한다. 공침 후 초기에 공침생성물을 추출하면 침상의 미세입자 (1차 입자)가 묻쳐진 부정형 (2차 입자)의 니켈-코발트, 경우에 따라 니켈-코발트-제3의 금속의 복합산화물이 형성된다. 상기 침상의 미세입자가 묻쳐져 있는 부정형 복합산화물에 수산화리튬을 첨가하고 280-420°C에서 1차열처리하여 니켈-코발트 복합산화물 또는 니켈-코발트-제3의 금속의 복합산화물의 표면에 수산화리튬이 부분적으로 용해된 상태의 중간생성물을 형성한 다음 상온까지 서서히 냉각하고, 다시 650-750°C에서 2차열처리를 실시한 다음 상온으로 냉각하면 본 발명에 따른 리튬 복합산화물이 형성된다. 상기 상기 1차열처리 및 2차열처리는 각각 4 내지 8시간 및 10 내지 20시간 동안 실시하는 것이 입자의 형상조절에 유리하다. 이때, 열처리는 모두 건조공기분위기에서 실시하기 때문에 주로 산소분위기를 이용하는 종래 기술에 비해 비용과 공정성면에서 유리하다.

즉, 본 발명에서는 니켈-코발트 복합산화물을 공침시킨 후 초기에 추출함으로써 입자가 계속 성장하는 것을 방지하여 침상, 바람직하기로는 길이 약 1 $\mu\text{m}$  이하, 폭이 약 0.1 $\mu\text{m}$  이하인 침상의 미세입자가 묻쳐져 부정형을 이루고 있는 복합산화물을 형성한 후, 이것을 출발물질로 사용함으로써 본 발명에 따른 독특한 구조의 리튬 복합산화물이 제조된다. 그러므로, 본 발명은 출발화합물의 입자형태를 조절함으로써 최종 생성물의 입자 형태를 원하는 형태로 얻는 점에 특징이 있으며, 출발화합물의 입자형태를 조절하는데 있어서는 암모니아수를 이용한다. 상기 공침의 반응메카니즘에 있어서 암모니아수를 착제 (complexing agent)로 이용하는 것과 동시에 공침반응시간만을 조절함으로써 출발화합물의 복합산화물의 입자형태를 용이하게 조절할 수 있다.

이렇게 제조된 리튬 복합산화물을 활물질로 하는 양극을 제조하는 방법은 특별히 제한되지 않으므로, 통상적으로 이용되는 방법을 그대로 적용할 수 있다. 또한, 이렇게 제조된 양극을 이용하여 리튬 이온 이차전지를 제조하는데 있어서도, 통상적인 방법이 그대로 이용될 수 있다.

이하, 하기 실시예를 들어 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기로 한다.

#### < 실시예 1 >

반응조에 니켈, 코발트 및 마그네슘 각각의 질산염을 0.79:0.19:0.02의 몰비로 혼합하여 전체금속의 몰농도를 2.5M로 하는 수용액을 형성하고, 여기에 암모니아수를 1몰 첨가하고 6M NaOH를 사용하여 pH를 약 11로 유지하여 공침시켰다. 공침 후 초기에, 침상의 1차 입자가 묻쳐져 부정형의 2차 입자를 이루고 있는 니켈-코발트 복합산화물을 분리하여 주사전자현미경 사진을 촬영하였다 (도 1a 및 1b 참조). 이 복합산화물과 LiOH·H<sub>2</sub>O를 1:1의 비율로 혼합한 다음 건조공기분위기에서 분당 4°C의 승온속도로 400°C까지 가열하는 1차 열처리를 통해 니켈-코발트 복합산화물의 표면에 LiOH가 부분적으로 용해된 상태로 존재하는 중간생성물을 얻은 다음 이 온도에서 6시간 동안 유지하고 다시 분당 1°C의 냉각속도로 서서히 냉각시켜 주사전자현미경 (SEM) 사진을 촬영하였다 (도 2a 및 2b 참조). 이어서, 상기 열처리에 의해 형성된 산화물을 약 700°C에서 16시간 동안 2차열처리한 다음 상온으로 냉각시켜 주사전자현미경 사진을 촬영하였다 (도 3a 및 3b 참조).

도 1a, 2a 및 3a는 리튬 복합산화물이 출발화합물로부터 형성되는 과정에 있어서 입자의 변화상태를 보여주는 주사전자현미경 사진이고, 도 1b, 2b 및 3b는 각각 도 1a, 2a 및 3a의 확대도이다.

도 1a 및 1b는 출발화합물인 니켈-코발트-마그네슘 복합산화물의 SEM 사진으로서, 침상형태의 1차 입자들이 묻쳐져 부정형의 2차 입자를 있는 것과 많은 보이드 (void)를 볼 수 있다. 도 2a 및 2b는 1차열처리를 거친 후 얻은 산화물의 SEM 사진으로서, 분말의 1차 입자 및 2차 입자의 평균입자크기면에서 산화물과 출발화합물이 비슷하고 LiOH·H<sub>2</sub>O로부터 물분자가 분해된 후 LiOH가 니켈-코발트 복합산화물의 표면에 용해되어 있거나 침투되어 있는 상태로 출발화합물에서의 1차 입자 및 2차 입자의 형태 및 크기가 중간생성물인 산화물에서도 모두 거의 그대로 유지되고 있는 것을 보여주고 있다. 도 3a 및 3b는 2차열처리 후 최종적으로 얻은 리튬 복합산화물의 SEM 사진으로서, 소결 후 2차 입자의 평균입자 형태 및 크기면에서는 최종생성물이 출발화합물과 비슷하지만 출발화합물에서 침상이었던 1차 입자는 소결과정에서 각형으로 변화되어 있는 것을 알 수 있다.

즉, 본 발명에서는 1차 입자를 인위적으로 조립하여 2차 입자를 형성하는 종래와는 달리 공침과정에서 침상의 1차 입자의 자연적인 집합체로서 2차 입자가 형성되므로 별도의 조립공정을 거치지 않으며, 2차 열처리를 통한 소결과정에서도 2차 입자의 크기나 형태는 크게 변화되지 않고 1차 입자만이 침상에서 각형으로 변화되어 미세한 분말의 리튬 복합산화물을 얻을 수 있다.

초기용량은 168mAh/g이었다 (도 4a 및 4b 참조).

#### < 실시예 2 >

니켈염과 코발트염만을 0.8:0.2의 몰비로 사용하고, 1차열처리시 분당 5℃의 승온속도로 400℃까지 가열하여 7시간동안 반응시키고 이어서 분당 4℃의 냉각속도로 상온으로 냉각하고, 2차열처리시 분당 2℃의 승온속도로 가열하여 700℃에서 8시간 동안 반응시킨 후 분당 1℃의 냉각속도로 상온으로 냉각시키는 것을 제외하고는 실시예 1에 기재되어 있는 것과 동일한 방법으로 리튬 복합산화물을 제조하여 코인전지를 제조한 다음 충방전실험을 실시하였다 (2.8-4.1V). 0.1C의 경우 초기용량은 180mAh/g이었고, 0.2C의 경우 초기용량도 약 180mAh/g이었다 (도 5a 및 5b 참조).

#### < 실시예 3 >

실시예 1에서 니켈, 코발트 및 마그네슘 각각의 질산염을 0.8:0.15:0.05의 몰비로 혼합한 것을 제외하고는, 실시예 1에 기재된 방법과 동일한 방법으로 리튬 복합산화물을 제조하고 코인전지를 제조한 다음 충방전실험을 실시하였다. 그 결과, 0.1C의 경우 초기용량은 154mAh/g이었고, 0.2C의 경우 초기용량도 약 150mAh/g이었다.

실시예 1 내지 실시예 3에서 제조된 리튬 복합산화물을 양극 활물질로 하는 경우에 얻은 용량은, 입경이 평균 약 10-20 $\mu$ m 정도인 통상의 활물질에 비해 10% 이상 증가된 것이다. 이는 본 발명의 리튬 복합산화물의 입자 형태가 리튬 이온의 삽입/탈삽입을 용이하게 할 수 있는 구조이면서 평균입자크기도 크게 감소되는 데서 기인하는 것이다.

#### 발명의 효과

본 발명에 따른 리튬 복합산화물은 그 입자형태가 리튬 이온의 삽입/탈삽입이 용이하게 이루어질 수 있는 구조로 되어 있고 평균입자크기도 종래에 비해 훨씬 감소되어 리튬 이온 이차전지의 양극 활물질로서 사용되는 경우 용량을 증가시킬 수 있다.

#### (57) 청구의 범위

##### 청구항 1

각형의 1차 입자가 적층되어 부정형의 2차 입자를 이루고 있는 것을 특징으로 하는 리튬 복합산화물 ( $\text{LiNi}_{(1-x-y)}\text{Co}_x\text{M}_y\text{O}_2$  (M=Al, Ca, Mg 및 B 중에서 선택되는 적어도 하나의 금속원자이고, x는 0.1 내지 0.3, y는 0 내지 0.1)).

##### 청구항 2

제 1항에 있어서, 상기 1차 입자의 평균입자크기는 0.2-0.5 $\mu$ m인 것을 특징으로 하는 리튬 복합산화물.

##### 청구항 3

제 1항에 있어서, 상기 2차 입자의 평균입자크기는 2-6 $\mu$ m인 것을 특징으로 하는 리튬 복합산화물.

##### 청구항 4

a) 코발트염과 니켈염의 혼합수용액에 착제로서 암모니아수와 pH 조절제로서 알칼리용액을 첨가하고 공침시킨 후 초기에 추출함으로써 침상의 1차 입자가 뭉쳐져 부정형의 2차 입자를 이루고 있는 니켈-코발트 복합산화물을 형성하는 단계,

b) 상기 복합산화물에 수산화리튬을 첨가하여 280-420℃에서 1차열처리하는 단계, 및

c) 상기 1차열처리하여 얻은 결과물을 650-750℃에서 2차열처리하는 단계를 포함하는 리튬 복합산화물 ( $\text{LiNi}_{(1-x-y)}\text{Co}_x\text{O}_2$  (x는 0.1 내지 0.3))의 제조방법.

##### 청구항 5

제 4항에 있어서, 상기 a)단계에서 니켈염과 코발트염의 혼합수용액에 착제와 pH조절제를 첨가하기 전에 Al, Ca, Mg 또는 B 중에서 선택되는 적어도 어느 하나의 금속의 염을 전체 금속염에 대해 0.1몰비 이하의 비율로 첨가하는 것을 특징으로 하는 방법.

##### 청구항 6

제 4항 또는 5항에 있어서, 상기 리튬 복합산화물 ( $\text{LiNi}_{(1-x-y)}\text{Co}_x\text{M}_y\text{O}_2$  (M=Al, Ca, Mg 또는 B이고, x는 0.1 내지 0.3, y는 0 내지 0.1))은 각형의 1차 입자가 적층되어 부정형의 2차 입자를 이루고 있는 것을 특징으로 하는 방법.

##### 청구항 7

제 6항에 있어서, 상기 1차 입자의 평균입자크기는 0.2-0.6 $\mu$ m인 것을 특징으로 하는 리튬 복합산화물.

##### 청구항 8

제 6항에 있어서, 상기 2차 입자의 평균입자크기는 2-6 $\mu$ m인 것을 특징으로 하는 리튬 복합산화물.

제 4항 또는 5항에 있어서, 상기 1차열처리는 건조공기분위기에서 실시되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 10

제 4항 또는 5항에 있어서, 상기 2차열처리는 건조공기분위기에서 실시되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 11

리튬 산화물을 활물질로 하는 양극, 카본계 음극 및 비수계 전해액을 포함하는 리튬이온 이차전지에 있어서, 상기 양극의 리튬산화물은 각형의 1차 입자가 적층되어 부정형의 2차 입자를 이루고 있는 리튬 복합산화물 ( $\text{LiNi}_{(1-x-y)}\text{Co}_x\text{M}_y\text{O}_2$  (M=Al, Ca, Mg 및 B 중에서 선택되는 적어도 하나의 금속원자이고, x는 0.1 내지 0.3, y는 0 내지 0.1))인 것을 특징으로 하는 리튬이온 이차전지

청구항 12

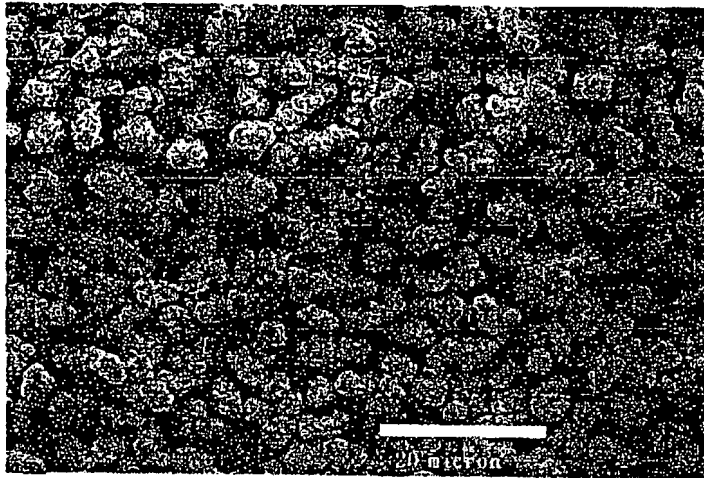
제 11항에 있어서, 상기 1차 입자의 평균입자크기는 0.2-0.6 $\mu\text{m}$ 인 것을 특징으로 하는 리튬 복합산화물.

청구항 13

제 11항에 있어서, 상기 2차 입자의 평균입자크기는 2-6 $\mu\text{m}$ 인 것을 특징으로 하는 리튬 복합산화물.

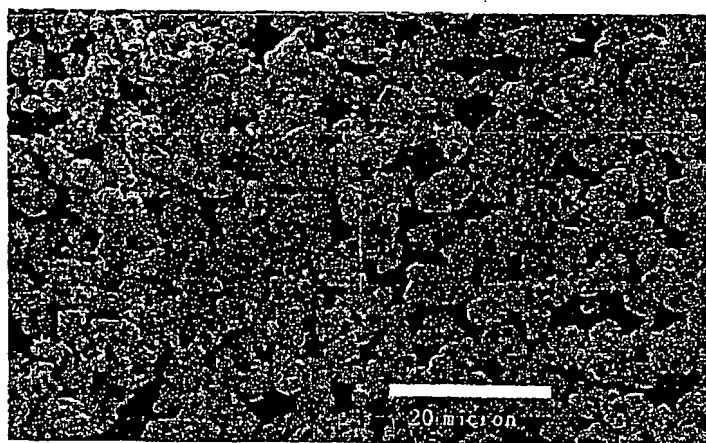
도면

도면 1a



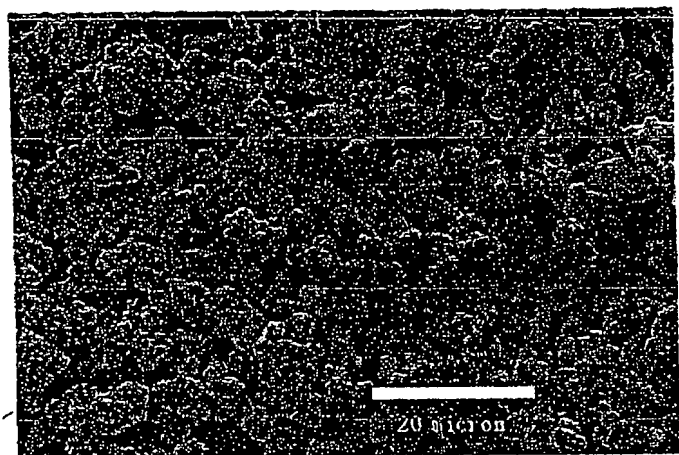


도면2a

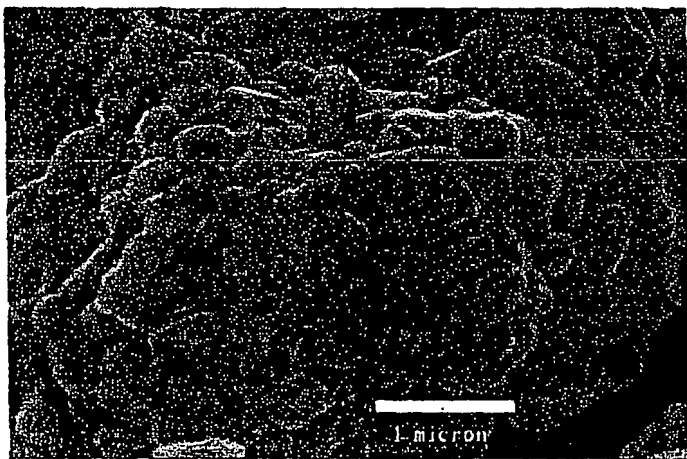




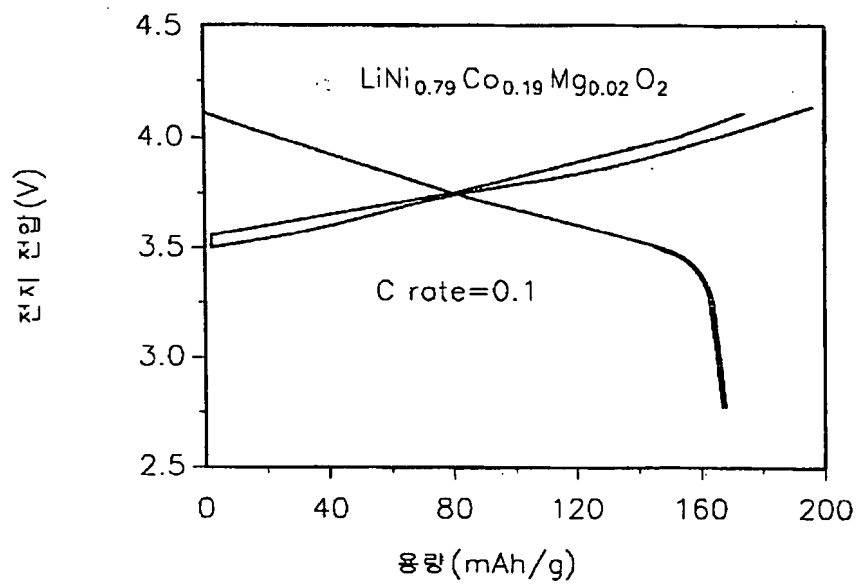
도면3a

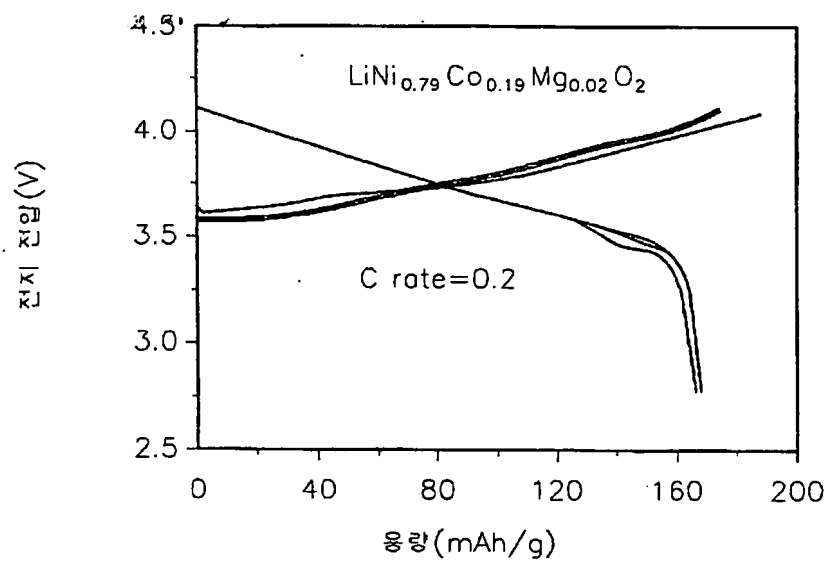






도면4a





도면5a

